

УДК 628.3:669.018.674:66.028

Т.К. Иванова, асп.

И.П. Кременецкая, канд. техн. наук

ivanovatk@chemy.kolasc.net.ru

(ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты)

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫМ СЕРПЕНТИНОМ

Проблема очистки промышленных стоков от тяжелых металлов (ТМ), а в перспективе локализация загрязнения и извлечение металлов из природно-антропогенных водных объектов, была и остается крупномасштабной задачей, актуальность которой возрастает с каждым годом. Для решения данной проблемы необходимо большое количество относительно недорогих и легкодоступных реагентов. Особый интерес в связи с этим представляют техногенные отходы с подходящими свойствами.

В настоящей работе исследована возможность использования для извлечения ТМ термоактивированного серпентинито-магнезита, основным компонентом которого является хризотил (Халиловское месторождение магнезита, Оренбургская обл.). Образование активной метастабильной фазы в результате обжига халиловского серпентинита исследовано ранее [1]. Показано, что метасерпентин является щелочным реагентом, способным снижать кислотность растворов ТМ.

Подщелачивание является основным методом очистки воды от катионов металлов, образующих нерастворимые гидроксиды. При реакциях гидролиза возможно также образование трудно растворимых основных солей, состав которых определяется характеристиками полученных систем, прежде всего значением pH. Среда осаждения влияет и на распределение металлов по формам нахождения в растворе, что оказывает влияние на концентрацию металлов в равновесии с осажденной фазой [2]. Таким образом, pH является важным технологическим параметром, влияние которого на процесс осаждения основных компонентов исходного загрязненного раствора исследовано в настоящей работе.

В качестве раствора, загрязненного токсичными металлами, была взята проба подотвальных вод Гайского ГОКа. Пробу можно охарактеризовать как кислый раствор (pH = 2,3) с высоким содержанием тяжелых металлов (Fe– 2506 мг/л, Cu– 700 мг/л, Zn– 592 мг/л, Ni – 4,2 мг/л).

Выполнено две серии экспериментов. В первой серии в качестве щелочного реагента применяли термоактивированный серпентин. Термическую обработку серпентина проводили по разработанной ранее

методике [3]. Во второй серии для увеличения щелочности раствора использовали безводный Na_2CO_3 , который традиционно применяют для раздельного осаждения металлов из высококонцентрированных растворов. Навески метасерпентина (0,2–4,0 г) и соды (0,1–2,0 г) помещали в 50 мл раствора, полученную суспензию периодически перемешивали, смесь выдерживали одни сутки. При отборе проб контролировали pH суспензии, затем ее разделяли фильтрованием через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм, фильтрат анализировали.

По мере увеличения количества реагентов, вводимых в раствор, наблюдается закономерное снижение концентраций металлов и увеличение значения pH (рисунок 1). Эффективность применения реагентов для извлечения ТМ оценивали по таким показателям, как максимальная степень очистки, остаточная концентрация компонентов.

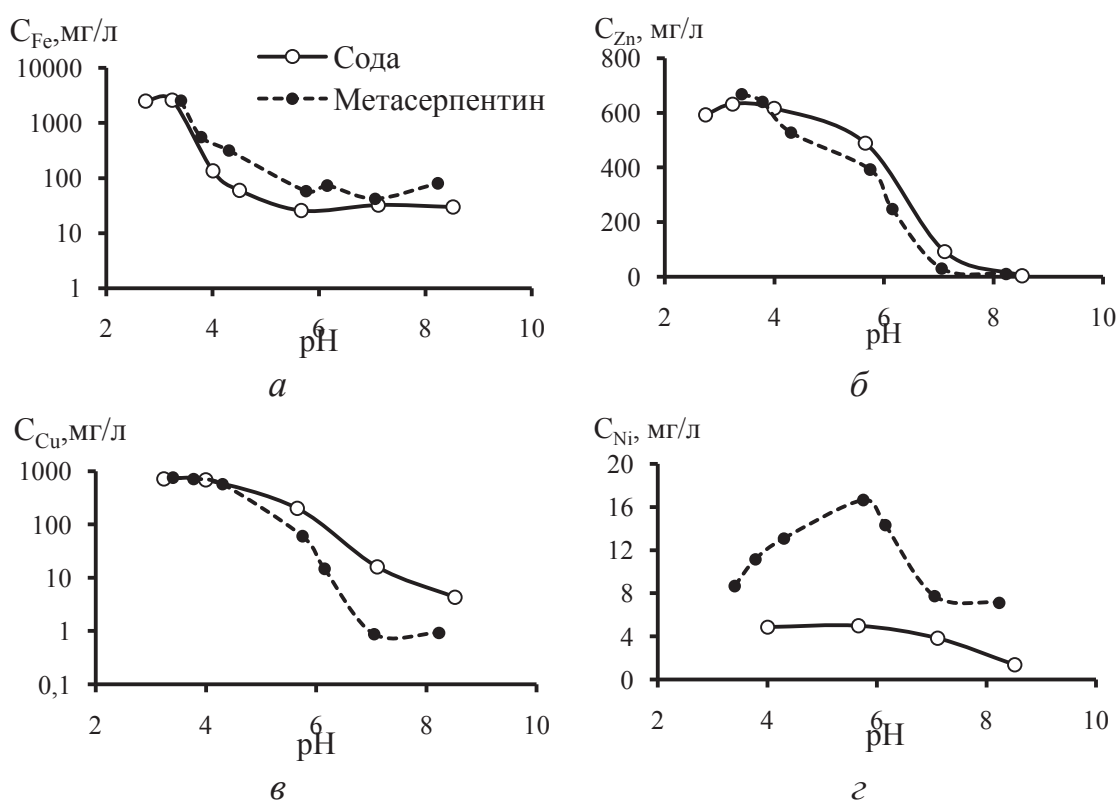


Рисунок 1 – Влияние pH осаждения на концентрацию в растворе железа (а), цинка (б), меди (в) и никеля (г)

Полученные зависимости показали, что состав реагента влияет на процесс осаждения ТМ. Степень очистки раствора от железа метасерпентином меньше чем содой (рисунок 1а). Если при добавлении в раствор соды уже при pH=5,6 степень извлечения Fe составила 99 мас.%, то при добавлении магниально-силикатного реагента степень извлечения 97 мас.%, при этом остаточные концентрации отличаются в два раза и составляют 25 и 60 мг/л соответственно. Наиболее веро-

ятной причиной такого отличия является замедление процесса превращения Fe^{2+} – Fe^{3+} в системах с метасерпентином. Конечные степени извлечения железа выравниваются и составляют 99 мас. %.

В отличие от железа степень очистки растворов от цинка практически во всем диапазоне полученных значений pH выше для магнезиального реагента по сравнению с содой. В данном случае определяющим фактором является, по-видимому, ускорение гидролиза металла на поверхности частиц реагента. На рисунке 1б видно, что процесс осаждения цинка магнезиальным реагентом протекает эффективнее, чем при применении безводного Na_2CO_3 . Конечные степени извлечения металла составили 99 мас. %.

Аналогичная закономерность наблюдается и для меди (рисунок 1в). Кривая остаточных концентраций меди при взаимодействии с метасерпентином несколько смещена в левую сторону. Это говорит о том, что по сравнению с Na_2CO_3 осаждение меди реагентом происходит более эффективно. Степень извлечения меди при максимальных навесках составляет для обоих реагентов величину более 99%.

Иначе обстоит дело с осаждением никеля. Результаты экспериментов показали, что при взаимодействии метасерпентина с кислым раствором идет процесс выщелачивания металла из реагента (рисунок 1г).

Согласно данным химического анализа, метасерпентин содержит 0,26 мас. % никеля. При навеске метасерпентина 0,2 г в раствор переходит 42 мас. % никеля, при увеличении навески pH раствора растет, а количество выщелоченного никеля уменьшается. При внесении в систему навески 4 г происходит увеличение значения pH до 8,2, количество Ni, перешедшего в раствор, составляет 1 мас. % (таблица).

Таблица – Количество выщелоченного из метасерпентина никеля в зависимости от pH раствора

Навеска, г/л	0,4	1,0	2,0	4,0	5,0	6,0	8,0
pH	3,4	3,8	4,3	5,8	6,2	7,1	8,2
Количество выщелоченного Ni, мас. %	42	27	17	12	8	2	1

Полученные экспериментальные данные показали, что термостатизированный серпентин не уступает по способности осаждать ТМ безводному Na_2CO_3 . Установлено, что степень очистки растворов достигает 97–99 мас. %. В данных экспериментах исключением является никель. В процессе взаимодействия метасерпентина с кислым раство-

ром идет процесс выщелачивания металла из реагента. Для снижения концентрации никеля необходимо увеличить расход реагента.

Следует отметить, что условия практически полного извлечения железа отличаются от параметров осаждения меди и цинка, что свидетельствует о возможности выделения железосодержащего осадка из исходного раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1 Кременецкая И.П., Кoryтная О.П., Васильева Т.Н. Реагент для иммобилизации тяжелых металлов из серпентинсодержащих вскрышных пород // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение, 2008. – №4. – С. 33–40.

2 Орлов Ю.Ф., Маслов Е.И., Белкина Е.И. Растворимость гидроксидов металлов // Журнал неорганической химии, 2013. Т.58. – № 11. – С. 1458–1466.

3 Пат. 2136608 РФ, МПК⁶ С 02 F 1/62, 1/28, 1/66. Способ очистки воды открытых водоемов от закисления и ионов тяжелых металлов / Макаров В.Н., Кременецкая И.П., Васильева Т.Н., Кoryтная О.П.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер.сырья Кол. науч. центра РАН. – №98106699/25; заявл. 09.04.98; опубл. 10.09.99, Бюл № 25.

Olga Kizinievič, PhD

olga.kizinievic@vgtu.lt (Vilnius Gediminas Technical University, Vilnius, Lithuania)

Grigory Yakovlev, Dr. Prof.

(Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Izhevsk, Russia)

Viktor Kizinievič, PhD

(Vilnius Gediminas Technical University, Vilnius, Lithuania)

CONSTRUCTION CERAMIC WITH CARBON NANOTUBES

Research deals with the possibility to improve the properties of ceramic products by utilising the modifying additive of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), mixed with carboxymethylcellulose (CMC), which has the properties of dispersant, (MWCNTs+CMC).

Mixture of the clay and sand (raw mix - M), which is used the most often in ceramics production in Lithuania, was used in the research. M consists of 60–65 % of clay and 35–40 % of sand. Chemical composition of M is: SiO₂–67.52 %, Al₂O₃–17.09 %, Fe₂O₃–6.56 %, CaO–2.14 %, MgO–1.88 %, R₂O–4.23 %, SO₃–0.58 %. Mineralogical analysis of mixture M showed the domination of chlorite, illite, quartz, feldspar, dolomite, calcite minerals. The modifying additive (MWCNTs+CMC) GraphistrengthTM CW2-45 was produced by company “Arkema” (France). It is a masterbatch that contains high concentration MWCNTs perfectly dispersed in carboxymethylcellulose (CMC). GraphistrengthTM CW2-45 is provided in the form of pellets with the following key characteristics: aspect – black pellets; composi-